

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-305100

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 1 1 D 17/08  
10/02  
// (C 1 1 D 10/02  
1: 14  
3: 20

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

|              |                 |          |   |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平6-142989     | (71) 出願人 | 590002611<br>コルゲート・パーモリブ・カンパニー<br>COLGATE-PALMOLIVE C<br>OMPANY<br>アメリカ合衆国ニューヨーク州10022, ニ<br>ューヨーク, パーク・アベニュー 300 |
| (22) 出願日     | 平成6年(1994)6月21日 | (72) 発明者 | ルジ・リシ<br>ベルギー王国ペー-4877 オルヌ, ヴォ<br>ア・コレット 28   |
| (31) 優先権主張番号 | 0 8 0 6 3 4     | (72) 発明者 | モーリス・マルシャル<br>ベルギー王国ペー-6960 オステルーマン<br>エイ, リュー・デュ・サントル 23   |
| (32) 優先日     | 1993年6月24日      | (74) 代理人 | 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)   |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (U S)        |          | 最終頁に続く  |

(54) 【発明の名称】 酸性マイクロエマルジョン組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐酸性のものからジルコニウム白色エナメル製までである、バスタブその他の硬質表面用品の表面から、その表面を損傷することなく、石灰スケール、セッケンかす及び脂肪性汚れを除去するための酸性マイクロエマルジョン組成物。

【構成】 1~4の範囲内のpHを有し、洗浄性割合の合成有機洗剤と、石灰スケール及びセッケンかす除去割合の $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸と、アミノアルキレンホスホン酸と、水と、香料とを含むマイクロエマルジョン組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐酸性のものからジルコニウム白色エナメル製までである、バスタブその他の硬質表面用品の表面から、このような表面を損傷することなく、石灰スケール、セッケンかす及び脂肪性汚れを除去する、このような用品のための酸性マイクロエマルジョン組成物であつて、1～4の範囲内のpHを有し、このような表面から脂肪性汚れを除去することができる、洗浄性割合の合成有機洗剤と、石灰スケール及びセッケンかす除去割合の $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸と、アミノアルキレンホスホン酸と、水と、香料とを含む前記組成物。

【請求項 2】 前記 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸が炭素原子2～6個を有し、前記アミノアルキレンホスホン酸がアミノ態窒素1～3個と、それぞれ炭素数2～6である、低級アルキレンホスホン酸基3又は4個と、低級アルキレン基0～2個とを有し、このアミノアルキレンホスホン酸中に複数個のこのような窒素が存在する場合に存在するアルキレンがアミノ態窒素と接続する請求項1記載の組成物。

【請求項 3】 前記 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸対前記アミノアルキレンホスホン酸の比が5:1から250:1までの範囲内である請求項2記載の組成物。

【請求項 4】 合成有機洗剤が $C_8$ - $C_{18}$ アルキルスルフェート界面活性剤である請求項3記載の組成物。

【請求項 5】 用品のエナメル表面が洗浄されるときにジルコニウムを $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸の作用から保護するアミノアルキレンホスホン酸の作用を改良するリン酸も存在し、アミノアルキレンホスホン酸に対するリン酸の割合が2:1から10:1までの範囲内であり、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸対リン酸の比が5:2から25:1までの範囲内である請求項1記載の組成物。

【請求項 6】 合成有機アニオン洗剤1～9%と、合成有機アニオン洗剤1～6%と、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸2～9%と、リン酸0.05～1%と、アミノアルキレンホスホン酸0.01～0.3%とを含む請求項5記載の組成物。

【請求項 7】 前記 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸がリンゴ酸と乳酸との混合物である請求項1記載の組成物。

【請求項 8】 前記 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸がクエン酸である請求項1記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばバスタブ、シンク、タイル、磁器及びエナメル製品のような硬質面からこのような表面を損傷することなくセッケンかす、石灰スケール及び脂肪(grease)を除去する、このような硬質面に対する洗浄剤に関する。さらに詳しくは、本発明は被洗浄面に噴霧され、通常のすすぎ洗いなしに拭き取られ、なおも光沢のある、輝く洗浄済み面を残すことができる酸性マイクロエマルジョンに関する。本発明はこのよ

うな組成物の使用方法にも関する。

## 【0002】

【従来の技術】例えば浴室クリーナー及びスカーリングクレンザー(scouring cleanser)のような、硬質面洗浄剤は数年前から知られている。スカーリングクレンザーは通常、セッケン又は合成有機洗剤又は表面活性剤と研磨剤とを含む。このような製品は比較的柔らかい表面に引っ掻き傷をつけ、最後にはこのような表面を無光沢に見えるようにする可能性がある。これらの製品は通常の使用で石灰スケール(通常はクラスト化した炭酸カルシウムと炭酸マグネシウム)の除去に対してしばしば無効である。石灰スケールは酸性媒質との化学反応によって除去することができるので、種々な酸性クリーナーが製造され、種々な程度の成功を収めている。ある場合には、用いた酸が強すぎて、被浄化面を損傷するので、このようなクリーナーが失敗であった。他の場合には、クリーナーの酸性成分が製品の他の成分と反応して、洗剤又は香料に不利な影響を与えるという問題があった。一部のクリーナーは浄化した表面に問題のある付着物を残すことを避けるために、後にすすぎ洗いを必要とした。上記欠点を克服しようと努力してなされた研究の結果、例えば浴室の表面のような硬質面からセッケンかす、石灰スケール及び脂肪性汚れを除去するために有効なクリーナーであり、使用後のすすぎ洗いを必要としない、安定なマイクロエマルジョン形の改良液体洗浄剤組成物が製造されている。このような製品はロス(Loth)、ブランヴァレット(Blanvalet)及びヴァレンジ(valenge)による1987年11月12日出願の安定なマイクロエマルジョン洗浄剤組成物に関する米国特許出願第120,250号(この出願はここに参考文献として関係する)に述べられている。この出願の実施例3は透明の酸性水中油滴エマルジョンを開示しており、ここではこのエマルジョンはシャワー壁タイルからこれに付着した石灰スケールとセッケンかすを除去するために上首尾に用いられると述べられている。このような浄化は壁にクリーナーを塗布したから、拭き取るか又は最小にすすぎ洗いをすることによって実施され、この後に、壁は乾燥して、素晴らしい光沢を得る。

【0003】この特許出願の上記マイクロエマルジョンクリーナーは硬質面からの石灰スケールとセッケンかすの除去に有効であり、使用が容易であるが、その酸性作用剤(コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸)の混合物が例えば耐酸性でない材料製のような、一部の硬質固定具(fixture)の表面を損傷することがありうると判明している。このような材料の一つはバスタブの塗膜としてヨーロッパにおいて広範囲に用いられているエナメル(ここではヨーロッパエナメル(European enamel)と呼ぶ)である。これはジルコニウム白色エナメル又はジルコニウム白色粉末エナメルと述べられており、洗剤に耐性であるという利点を有し、このことがエナメルをタブ、シ

ンク、シャワータイル及び浴室エナメル製品への使用に適切にしている。しかし、このようなエナメルは酸に敏感であり、既述した3種類の有機カルボン酸に基づくマイクロエマルジョン酸性クリーナーの使用によってひどく損傷する。

【0004】この問題はヨーロッパ特許第0336878A2号によって解決されている。この特許では、クリーナーに有機酸と共に付加的な酸性物質を、問題を悪化させずに、加えており、これらがこのような有機酸によるこのようなヨーロッパエナメル表面への害を防止する。また、このような付加的酸（ホスホン酸とリン酸）の混合物は、意外にも、このようなヨーロッパエナメル表面へ使用するための水性クリーナーの安全性をさらに改良し、クリーナーのコストを減ずる。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の組成物はヨーロッパエナメルの表面並びにバスタブその他の浴室表面の他の耐酸性表面の浄化を可能にする。この製品は例えば大理石のような、酸性媒質による作用を特に受け易い、他の種々な物質にも使用可能である。本発明の組成物は酸性マイクロエマルジョンに今まで用いられているコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の混合物の代わりに $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸を用いる。 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸を用いる本発明の組成物はヨーロッパエナメルの表面又は他の酸に侵され易い表面（例えば大理石）に対してコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の混合物よりも有害ではない。さらに、本発明の組成物は1992年9月出願の同時係属米国特許出願第07/950,370号に述べられているようなキサンタンガムによって増粘化することができると考えられる。

#### 【0006】

【課題をが解決するための手段】本発明によると、耐酸性であるか又はジルコニウム白色エナメル製であるバスタブその他の硬質表面用品のための酸性水性クリーナーであって、1~4の範囲内のpHを有し、このような用品(item)の表面から、このような表面を損傷することなく、石灰スケール、セッケンかす及び脂肪性汚れを除去するクリーナーは、このような表面から脂肪性汚れを除去することができる少なくとも1種の合成有機洗剤の洗浄性割合と；炭素数3~5の $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸の石灰スケール及びセッケンかす除去割合と； $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸によって浄化される用品のジルコニウム白色エナメル表面に対する損傷を防止するような割合のアミノアルキレンホスホン酸と；リン酸と；洗剤、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸、リン酸及びアミノアルキレンホスホン酸に対する水性媒質とを含む。

【0007】本発明の増粘化酸性マイクロエマルジョンは大体重量で、下記成分：

(a) 例えば $C_{14}$ - $C_{17}$ アルカリ金属若しくはアンモニウムスルホネート； $C_8$ - $C_{18}$ アルカリ金属若しくはア

ンモニウムアルキルスルフェート又は $C_8$ - $C_{18}$ アルカリ金属若しくはアンモニウムエトキシ化アルキルエテルスルフェートのようなアニオン界面活性剤 1~9%と；

(b) 例えば $C_{13}$ - $C_{15}$ 脂肪アルコールEO7：1/P04：1のような非イオン界面活性剤 0~5%と；

(c) 例えばアルカリ金属安息香酸塩（例えば安息香酸ナトリウム）のような保存剤 0~0.7%と；

(d) 例えばメルク社(Merck & Co.)によって販売されるケルザン(Kelzan)Tのような約1,000,000~10,000,000の分子量を有するキサンタンガム増粘剤 0~1.0%と；

(e) アルキル金属水酸化物 0~0.3%と；

(f) リン酸 0~1.0%、より好ましくは0.05~1.0%と；

(g) アミノトリメチルホスホン酸 0~0.5%、より好ましくは0.01~0.3%と；

(h) 染料 0~0.1%と；

(i) 香料 0~0.1%と；

(j) 少なくとも1種の炭素数2~約6の $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸 2~9%と；

(k) 水 残部と

を含み、この組成物は約1~約4、より好ましくは約2.7~約3.3のpHと、室温(R.T.)において#2スピンドルと50rpmを用いて、約5~1,000cps、より好ましくは約30~約600cpsのブルックフィールド粘度を有する。

【0008】本発明の組成物では、合成有機洗剤は適当なアニオン、非イオン、両性、両性イオン(ampholytic, zwitterionic)又はカチオン洗剤、又はこれらの混合物でありうるが、アニオン洗剤と非イオン洗剤並びにこれらの混合物が好ましい。

【0009】本発明の液体洗剤組成物中に使用可能である非イオン界面活性剤は組成物の約0~5重量%、好ましくは0.5~4.5重量%、最も好ましくは1~4重量%の量で存在し、良好な汚れの除去性能を与える。

【0010】本発明に用いられる水溶性非イオン界面活性剤は商業的に周知であり、第1脂肪酸アルコールエトキシレート、第2脂肪酸アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、第1アルカノールとエチレンオキシド-プロピレンオキシド縮合物（例えば、プルラファク(Plurafacs)(BASF)）及びエチレンオキシドとソルビタン脂肪酸エステルとの縮合物（ツイーン(Tweens)）(ICI)を含む。非イオン合成有機洗剤は一般に、有機脂肪酸又はアルキル芳香族疎水性化合物と親水性エチレンオキシド基との縮合生成物である。実際に、窒素に結合した遊離水素と共にカルボキシ、ヒドロキシ、アミド又はアミノ基を含む疎水性化合物はエチレンオキシド又はそのポリヒドレーション(polyhydration)生成物（ポリエチレングリコール）と縮

合して、水溶性非イオン洗剤を形成することができる。さらに、ある長さのポリエチレノキシ疎水性及び親水性要素を形成することができる。

【0011】非イオン洗剤の種類は、エチレンオキシド約5〜30モルと縮合した、高級アルコール（例えば、直鎖又は分枝鎖形の炭素数約8〜18のアルカノール）の縮合生成物、例えばエチレンオキシド（EO）約16モルと縮合したラウリル又はミリスチルアルコール、EO約6モルと縮合したトリデカノール、ミリスチルアルコール1モルにつきEO約10モルと縮合したミリスチルアルコール、炭素数10〜約14の範囲内の長さのアルキル鎖を有する脂肪アルコール混合物を含むヤシ油脂脂肪アルコールのカットとEOとの縮合生成物（この縮合物は総アルコール1モルにつきEO約6モル又はアルコール1モルにつきEO約9モルを含む）及びアルコール1モルにつき6EO〜11EOを含む獣脂アルコールエトキシレートを含む。

【0012】上記非イオン界面活性剤の好ましいグループはネオドール(Neodol)エトキシレート（シェル社(Shell Co.))であり、これは例えばエチレンオキシド8モルと縮合したC<sub>9</sub>〜C<sub>11</sub>アルカノール（ネオドール91〜8）、エチレンオキシド6.5モルと縮合したC<sub>12</sub>〜C<sub>13</sub>アルカノール（ネオドール23〜6.5）、エチレンオキシド12モルと縮合したC<sub>12</sub>〜C<sub>15</sub>アルカノール（ネオドール25〜12）、エチレンオキシド13モルと縮合したC<sub>14</sub>〜C<sub>15</sub>アルカノール（ネオドール45〜13）等のような、エチレンオキシドと縮合した炭素数約9〜15の高級脂肪族第1アルコールである。このようなエトキサマー(ethoxamer)は約8〜15のHLB

（疎水性親油性平衡）値を有し、良好なO/W乳化を生ずるが、8未満のHLB値を有するエトキサマーは5個未満のエチレンオキシド基を含み、不十分な乳化剤かつ不十分な洗剤になる傾向がある。

【0013】この他の満足できる水溶性アルコール/エチレンオキシド縮合物はエチレンオキシド5〜30モルと縮合した直鎖又は分枝鎖形の炭素数約8〜18の第2脂肪族アルコールの縮合生成物である。上記種類の商業的に入手可能な非イオン洗剤の例は、ユニオンカーバイド(Union Carbide)によって販売される、9EOと縮合した（タージトール(Tergitol)15-S-9）又は12EOと縮合した（タージトール(Tergitol)15-S-12）、C<sub>11</sub>〜C<sub>15</sub>第2アルカノールである。

【0014】他の適当な非イオン洗剤には、エチレンオキシド約5〜30モルと、炭素数約8〜18の直鎖又は分枝鎖アルキル基を有するアルキルフェノール1モルとのポリエチレンオキシド縮合物がある。アルキルフェノールエトキシレートの特定の例は、ノニルフェノール1モルにつきEO約9.5モルが縮合したノニルフェノールと、フェノール1モルにつきEO約12モルが縮合したジノニルフェノールと、フェノール1モルにつきEO

約15モルが縮合したジイソオクチルフェノールとである。この種の商業的に入手可能な非イオン界面活性剤には、ガフ コーポレーション(GAF Corporation)によって販売される、イゲパール(Igepal)CO-630（ノニルフェノールエトキシレート）がある。

【0015】満足できる非イオン洗剤には、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのヘテロ(heteric)混合物とC<sub>8</sub>〜C<sub>20</sub>アルカノールとの水溶性縮合生成物であり、この場合にエチレンオキシド対プロピレンオキシドの重量比は2.5:1〜4:1、好ましくは2.8:1〜3.3:1であり、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの合計（末端エタノール又はプロパノール基を含む）は60〜85重量%、好ましくは70〜80重量%である。このような洗剤はBASF-ヴァンドッテ(Wyandotte)から商業的に入手可能であり、特に好ましい洗剤はエチレンオキシド及びプロピレンオキシドとのC<sub>10</sub>〜C<sub>16</sub>アルカノール縮合物であり、エチレンオキシド対プロピレンオキシドの重量比は3:1であり、総アルコキシ含量は約75重量%である。

【0016】HLB 8〜15を有する、エチレンオキシド2〜30モルとソルビタンモノー及びトリーC<sub>10</sub>〜C<sub>20</sub>アルカン酸エステルとの縮合物も既述シャンプー中に非イオン洗剤成分として用いられている。これらの界面活性剤は周知であり、インペリアル ケミカル インダストリーズ(Imperial Chemical Industries)からツイーンなる商品名で入手可能である。適当な界面活性剤には、ポリオキシエチレン（4）ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン（4）ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン（20）ソルビタントリオレート及びポリオキシエチレン（20）ソルビタントリスステアレートがある。

【0017】好ましいとは言えないが、他の適当な水溶性非イオン洗剤は商品名“プルロニク(Pluronic)”で販売されている。この化合物は、プロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合によって形成される疎水性塩基とエチレンオキシドとの縮合によって形成される。この分子の疎水性部分の分子量は950〜4000程度であり、好ましくは200〜2,500である。この疎水性部分へのポリオキシエチレンラジカルのは分子全体の溶解性を高め、界面活性剤を水溶性にする傾向がある。このブロックポリマーの分子量は1,000〜15,000の範囲内であり、ポリエチレンオキシド含量は20〜80重量%を占める。好ましくは、これらの界面活性剤は液体形であり、満足できる界面活性剤は等級L62及びL64として入手可能である。

【0018】マイクロエマルジョンに用いられるアニオン界面活性剤は約1〜9重量%、好ましくは2〜8重量%、最も好ましくは2〜7重量%を成す。

【0019】本発明のマイクロエマルジョン洗剤に用いられるアニオン界面活性剤は例えばトリエタノールアミン

10

20

30

40

50

塩のように水溶性であり、例えばラウリルスルフェート、ミリスチルスルフェート等のような $C_8-C_{18}$ アルキルスルフェートのナトリウム、カリウム、アンモニウム及びエタノールアンモニウム塩； $C_8-C_{18}$ エトキシアル化アルキルエーテルスルフェート；線状 $C_8-C_{16}$ アルキルベンゼンスルホネート； $C_{10}-C_{20}$ パラフィンスルホネート；炭素数約10～24の $\alpha$ -オレフィンスルホネート； $C_8-C_{18}$ アルキルスルホアセテート； $C_8-C_{18}$ アルキルスルホスクシネートエステル； $C_8-C_{18}$ アシルイセチオネート；及び $C_8-C_{18}$ アシルタウレートを含む。好ましいアニオン界面活性剤は水溶性アルキルスルフェートである。

【0020】パラフィンスルホネートはモノスルホネート又はジスルホネートであり、通常は、炭素数10～20のパラフィンのスルホン化によって得られる、これらの混合物である。好ましいパラフィンスルホネートは $C_{12}-C_{18}$ 鎖のパラフィンスルホネートであり、より好ましくは $C_{14}-C_{17}$ 鎖のパラフィンスルホネートである。パラフィン鎖に沿って分布したスルホネート基を有するパラフィンスルホネートは米国特許第2,503,280号、第2,507,088号、第3,260,744号及び第3,372,188号、並びにドイツ特許第735,096号に述べられている。このような化合物は明細書に従って製造することができ、ジー及びポリスルホネートの含量と同様に、 $C_{14}-C_{17}$ 範囲外のパラフィンスルホネートの含量が最小であり、最小化されることが好ましい。

【0021】他の、適当なスルホン化アニオン洗剤の例は、例えば直鎖又は分枝鎖形の炭素数9～18、好ましくは9乃至10～15乃至16の高級アルキル基を含む高級アルキルベンゼンスルホネート又は $C_8-C_{15}$ アルキルトルエンスルホネートのような、周知の高級アルキル単核芳香族スルホネートである。好ましいアルキルベンゼンスルホネートは高い含量の3（若しくはこれより大きい）フェニル異性体と、対応して低い含量（50%より十分に低い）の2（若しくはこれより小さい）フェニル異性体を有する線状アルキルベンゼンスルホネートであり、例えばベンゼン環がアルキル基の主として3又はこれより大きい（例えば、4, 5, 6又は7）位置に結合し、ベンゼン環が2又は1位置に結合した異性体の含量が対応して低いようなスルホネートである。好ましい物質は米国特許第3,320,174号に述べられており、特に、アルキルが炭素数10～13である物質である。

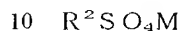
【0022】本発明に用いられる高級アルキルエーテルスルフェートは式：



〔式中、Rは炭素数10～18、好ましくは炭素数12～14、最も好ましくは炭素数12～13である直鎖又は分枝鎖である第1又は第2アルキル基である〕によ

て表される。Mはアルカリ金属又はアンモニウムカチオンであり、nは1～10、好ましくは1～6、特に2又は3である。これらの洗剤は対応エーテルアルコールを硫酸化し、得られるその硫酸エステルを中和することによって製造される。エーテルスルフェートのナトリウム塩とアンモニウム塩が特に好ましい。

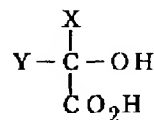
【0023】本発明に有用であるアルキルスルフェートアニオン洗剤組成物は炭素数6～18のアルキル基を有し、下記一般式：



〔式中、 $R^2$ は炭素数6～8鎖長、特に炭素数8～14鎖長さの直鎖又は分枝鎖であり、Mはアルカリ金属又はアンモニウムカチオンであり、特にナトリウムである〕によって表される。直鎖アルキル基が好ましい。

【0024】酸性エマルジョンの活性酸性成分はマイクロエマルジョンのpHを1～4の範囲内の1に低下させるほど強い $\alpha$ -ヒドロキシ酢酸である。種々のこのようなカルボン酸がこの機能を果たすることができるが、浴室の表面からセッケンかすと石灰スケールとを最も良く除去するために効果的であり、しかもエマルジョンを不安定化させないと判明しているカルボン酸は、構造式：

【化1】



〔Yはヒドロキシと $COOH$ 基から成る群から選択され、Xは $(CH_2)_nW$ （式中、Wは $CH_3$ と $COOH$ から成る群から選択され、nは0、1又は2である）である〕で示される $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸である。好ましい $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸はクエン酸、乳酸及びリンゴ酸であるが、乳酸とリンゴ酸の混合物が好ましく、この場合に乳酸対リンゴ酸の重量比は約5：1～約1：1であることが好ましく、約4：1～約1：1であることがより好ましい。少なくとも1種の $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸が約2～約9重量%、より好ましくは約2～約7重量%の量で組成物中に混入する。

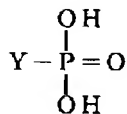
【0025】 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸は、酸性エマルジョン中に混入した後に、部分的に中和されて、最大の機能的効果を得るために好ましいpHを安全に生ずる。

【0026】リン酸は本発明のエマルジョンのクリーナーによって洗浄される酸感受性表面の保護を助ける付加的酸の1種である。リン酸は三塩基酸であるので、リン酸を部分的に中和して、好ましい範囲のエマルジョンpHを得ることができる。例えば、これを部分的に中和して、リン酸水素塩(biphosphate)、例えば $NaH_2PO_4$ 又は $NH_4H_2PO_4$ にすることができる。

【0027】本発明の増粘化エマルジョンのジカルボン酸の溶解作用から酸感受性表面を保護するための2種類の付加的酸の他方であるホスホン酸は理論的にのみ存在

すると見受けられるが、その誘導体は安定であり、本発明の実施に有用である。この明細書でホスホン酸なる用語を用いるときには、このようなものをホスホン酸と見なす。ホスホン酸は次の構造：

【化2】



〔式中、Yは適当な置換基であるが、好ましくはYはアルキノアミノ又はN-置換アルキルアミノである〕で示される。例えば、本発明の増粘化酸性エマルジョンの好ましいホスホン酸成分は式： $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{H}_2\text{O})_3)$ で示されるアミノトリ（メチレンホスホン）酸(aminotrio(m ethylenephosphonic) acid)である。他の有用なホスホン酸には、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン）酸、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン）酸、及びジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン）酸がある。このような種類の化合物はアミノ態窒素 1～3個の範囲内と、低級アルキレンが炭素数 1～2である低級アルキレンホスホン酸基 3又は4個と、それぞれ炭素数2～6のアルキレン基 0～2個とを有するアミノアルキレンホスホン酸であり、このようなアミノ態窒素の複数個がアミノアルキレンホスホン酸中に存在する場合に、存在するアルキレンがアミノ態窒素に結合する。マイクロエマルジョンクリーナーの所望のpHにおいて部分的に中和されることもある、このようなアミノアルキレンホスホン酸が、特にリン酸と共に存在する場合に、本発明のクリーナーの所望の安定化かつ保護作用を有して、クリーナーの $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸成分によるヨーロッパエナメル表面への有害な作用を保護することが判明している。

【0028】酸性マイクロエマルジョン中に任意に用いられる増粘剤はケルザンTと呼ばれるキサントガムであり、メルク社から販売されている。このキサントガムは分子量約1,000,000～10,000,000を有する優れたヘテロ多糖であり、約0～約1.0重量%、より好ましくは約0.1～約0.7重量%、最も好ましくは0.2～0.6重量%の濃度で用いられる。これらの濃度レベルで用いられる場合に、組成物は本質的なミセル凝集体が維持される点で、そのマイクロエマルジョン特性を保持する。組成物はまだ噴霧可能であり、垂直壁に良好に付着する。さらに、混入されたキサントガムを有する組成物は、組成物が大きな機械的作用なしに浄化された表面から容易に除去されることを意味する剪断減粘性(shear thinning)である。他のセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリルアミド及びポリビニルアルコールは剪断増粘性組成物を生ずる。

【0029】本発明のマイクロエマルジョンの製造に用いられる水は好ましくは、低硬度であること、通常は15

0ppm未満の硬度である。3000ppmまでの高い硬度である水道水からもまだ有用なクリーナーを製造することができる。最も好ましくは、使用する水は硬度イオンの含量が25ppm未満である蒸留水又は脱イオン水である。

【0030】種々な他の成分が本発明のクリーナー中に存在することが好ましく、このような成分には例えば安息香酸ナトリウムのような保存剤と、酸化防止剤又は防食剤、補助溶剤(cosolvent)、補助界面活性剤(cosurfactant)、多価金属イオン、香料、着色剤及びテルペン

(及びテルピネオール)があるが、液体洗剤及び硬質面クリーナーに通常用いられる種々な他の補助剤も、クリーナーの浄化機能とカス及びスケール除去機能とを妨げないかぎり、存在しうる。種々な補助剤（これらはクリーナーの非常に望ましい成分であるが、有効なクリーナーの製造に必ずしも必要ではないので、このように区別される）の中で、最も重要なものは香料であると考えられ、香料は、タルペン、テルペン及び炭化水素（香料の代わりに使用されるか又は香料に加えて用いられる）と共に、細い(leaned)硬質面上の脂肪性汚れのための特に良好な溶剤として機能して、水中油滴(o/w)マイクロエマルジョンの分散相を形成する。また、補助界面活性剤と多価金属イオンは機能的に重要であり、前者はマイクロエマルジョンを安定化するために役立ち、後者は特に希薄なクリーナーに対して洗浄性の改良を促進し、この場合に使用アニオン洗剤の多価塩は使用中に遭遇される脂肪性汚れに対して有効な洗剤である。

【0031】増粘化酸性マイクロエマルジョンクリーナーの分散相の形成に有用であると判明している種々な香料はクリーナー製品に通常用いられる香料であり、通常液体状態であることが好ましい。これらは香料に用いられるエステル、エーテル、アルデヒド、アルコール及びアルカンを含むが、テルペン含量の高い精油が最も重要である。テルペン（及びテルピネオール）はマイクロエマルジョンの洗浄性成分と共同作用して、マイクロエマルジョンの安定な分散相を形成する他に、本発明の組成物の洗浄性を改良する。本発明の組成物では、特に松の木(pin ey)香料を用いる場合には、比較的費用のかかるこのような香料の割合を減じて、その代わりに $\alpha$ -テルピネオールを用いることができ、ある場合には他のテルペンをを用いることができることが判明している。例えば、香料の1%に対して、その60～90%、例えば約80%の代わりに $\alpha$ -テルピネオールを用いて、本質的に同じ松の木芳香を良好な洗浄性及びマイクロエマルジョン安定性と共に得ることができる。同様に、テルペン及びその他のテルペン様化合物と誘導体を用いることができるが、 $\alpha$ -テルピネオールが最も適切であると考えられる。

【0032】本発明のクリーナー中に存在する多価金属イオンは、限定する訳でなく、マグネシウム（通常、これが好ましい）、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄又は

カルシウムを含めた、適切なイオンである。イオン又はイオン混合物は適当な形で、時には酸化物又は水酸化物として加えることができるが、通常は水溶性塩として加えられる。多価金属イオンはアニオン洗剤のアニオンと反応して、(又は洗剤のカチオンと置換するか、又はエマルジョン中に同等の溶液を形成して)、洗浄性を改良し、一般に製品の他の性質も改良するように思われる。多価金属イオンが洗剤のアニオンと反応して、不溶性生成物を形成する場合には、このような多価イオンを避けるべきである。例えば、カルシウムはパラフィンスルホネートアニオンと反応して、不溶性塩を形成するので、例えば塩化カルシウムから得られるようなカルシウムイオンは、パラフィンスルホネート洗剤を含む、本発明のマイクロエマルジョンクリーナーから除くべきである。同様に、他の成分と不利に反応するような、本発明の組成物の多価金属イオン又はその他の成分も除去すべきである。前述したように、多価金属イオンは好ましくはマグネシウムであり、このようなイオンは他のエマルジョン成分に水溶性塩として加えられる。このような、好ましい塩は通常その7水和物(エプソン(Epson)塩)として用いられる硫酸マグネシウムであるが、他の水和物又は無水物も使用可能である。一般に、多価金属の硫酸塩が用いられるが、この理由はその硫酸アニオンが一部のアニオン洗剤のアニオンでもあり、このような洗剤中に中和副生成物として見い出されるからである。

【0033】酸性クリーナー中の補助界面活性剤成分は親油性小滴(droplet)と連続水性媒質との間の界面張力又は表面張力をしばしば $10^{-3}$ ダイン/cmに近い値にまで減じて、分散相小球を人の目に見えないほど小さくなるまで自然崩壊させて、透明なマイクロエマルジョンを形成する。このようなマイクロエマルジョンでは、分散相の表面積が非常に増大して、その溶媒力(solvent power)と脂肪除去能力も増大するので、この酸性マイクロエマルジョンは、分散相の小球が通常のエマルジョンサイズであるときよりも、脂肪性汚れの除去用クリーナーとして明らかに効果的である。本発明のクリーナーに有用である補助界面活性剤には、1分子につき炭素数2~4

(時には、好ましくは炭素数3又は4)の水溶性低級アルカノール；プロポキシ単位2~18のポリプロピレングリコール；式： $RO(X)_nH$  (式中、Rは $C_1-C_4$ アルキル、Xは $CH_2CH_2CH_2O$ 又は $CH(CH_3)CH_2O$ 、nは1~4である)で示されるモノアルキル低級グリコールエーテル；Rが $C_2-C_4$ アシルであり、Xとnが直前に述べたとおりである上記式のモノアルキルエステル；炭素数1~4のアリール置換アルカノール；プロピレンカーボネート；例えば炭素数2~6のモノー、ジー及びトリヒドロキシ置換脂肪族モノー、ジー及びトリカルボン酸のような炭素数2~6の $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸；リン酸の低級アルキルモノー、ジー及びトリエステル(低級アルキルは炭素数1~4である)；及

びこれらの混合物がある。

【0034】補助界面活性剤として機能する $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸と組合せて、他の上記界面活性剤を用いることができることも明らかである。これらの非酸性補助界面活性剤は通常、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸と組合せて、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸の濃度に依存して約0.1~約5重量%、より好ましくは約0.5~約4.0重量%の量で用いられる。

【0035】このような補助界面活性剤の典型的なものは乳酸、リンゴ酸、クエン酸、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル及びジエチレングリコールモノイソブチルエーテルであり、これらが最も有効であると考えられる。

【0036】本発明のクリーナーに有用な補助界面活性剤についての上記考察から、リンゴ酸、乳酸及びクエン酸と、このような要素の混合物が、被浄化表面からセッケンかすと石灰スケールを容易に除去するように、製品のpHを低下させ、同時に、これらが補助界面活性剤として機能し、製品の外観を改良し、製品をこのような表面から脂肪を除去するためにより効果的にさせるために有用であることが明らかである。上記クリーナー中で補助界面活性剤作用を有する上記酸性物質の他のものを用いても、同様な二重効果が得られる。

【0037】本発明のクリーナーでは、成分の割合が、被処理硬質面から脂肪性汚れ、石灰スケール及びセッケンかす、その他の付着物を除去し、このような処理中にこのような表面を保護するために最も効果的であるような、ある一定範囲内であることが重要である。前述したように、洗剤は脂肪性及び油性汚れを除去するために充分な洗浄性割合で存在すべきであり； $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸の割合はセッケンかすと石灰スケールを除去するために充分であるべきであり；ホスホン酸又はリン酸とホスホン酸の混合物は $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸による酸感受性表面の損傷を防止するために充分であるべきであり；水性媒質は必要な成分のためと、存在しうる補助剤のための溶媒かつ懸濁媒質であるべきである。成分のこのような割合は通常、キサンタンガム0~1.0重量%と、合成アニオン有機洗剤1~9重量%と、合成有機非イオン洗剤0~5重量%と、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸2~9重量%と、リン酸又はその一塩(monosalt)0.05~0.6重量%と、ホスホン酸0.005~2重量%と、アミノアルキレンホスホン酸又はそのモノホスホン酸塩0~0.6重量%と、残部の水及び存在する場合の補助剤である。 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸については、乳酸とリンゴ酸の混合物を用いることが好ましい。

【0038】本発明の組成物中の $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸対アミノアルキレンホスホン酸の比は約5:1~約250:1、好ましくは約2:1~約10:1であり、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪族酸対リン酸の比は約5:2~約25:1である。

【0039】クリーナー中には通常、特にアニオン界面活性剤が存在する場合に、0.05～5%、好ましくは0.1～3.0%の多価イオン（好ましくはマグネシウム又はアルミニウム、より好ましくはマグネシウム）が存在する。また、香料の割合は通常0.2～2%範囲内、好ましくは0.5～1.5%範囲内であり、香料の少なくとも0.1%はテルペン又はテルピネオールである。テルピネオールは $\alpha$ -テルピネオールであり、香料を減少させるために総香料（ $\alpha$ -テルピネオールを含む）の50～90%の $\alpha$ -テルピネオール、特にその約80%で加えるのが好ましい。

【0040】種々の好ましいマイクロエマルジョンクリーナーのpHは通常は1～4、好ましくは1.5～3.5（例えば3）である。マイクロエマルジョンの水分は約75～90%、好ましくは約80～85%であり、補助剤含量は0～5%、通常は約1～3%である。pHがこの好ましい範囲内でない場合には、pHを水酸化ナトリウム又は適当な酸（例えば硫酸）溶液によって調節することができるが、pHは低下させるのではなく高めるのが通常であり、pHを低下させるべき場合には、その代わり、より多量の $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸混合物を用いることができる。

【0041】液体クリーナーはその種々な成分を単に混合することによって製造することができ、添加の順序は重要ではない。しかし、任意に添加するキサンタンガムを最初に水と混合し、種々な水溶性成分と一緒にキサンタンガム溶液に混入し、分別操作中に油溶性成分と一緒に混合し、油溶性部分を水溶性部分（水中）に撹拌しながら又は他のアジテーション(agitation)しながら加えて、これらの2種類のミックスを混合することが好まし\*30

## 成分

ラウリル硫酸ナトリウム  
C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>安息香酸Na  
硫酸マグネシウム7水和物  
リンゴ酸  
乳酸  
クエン酸  
アミノトリメチルホスホン酸  
リン酸  
香料（テルペン約40%含有）  
染料  
水  
pH  
ブルックフィールド粘度  
（RT、#2スピンドル）  
ソルピン(Sorpins) (cps)

## 重量%

| A     | B     | C     |
|-------|-------|-------|
| 4.00  | 3.00  | 4.0   |
| 0.30  | 0.3   | 0.3   |
| 1.50  | 1.5   | 1.5   |
| 2.0   | 2.0   | —     |
| 2.0   | 3.0   | —     |
| —     | —     | 4.0   |
| 0.25  | 0.25  | 0.25  |
| 0.425 | 0.425 | 0.425 |
| 0.8   | 0.8   | 0.8   |
| 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| 残部    | 残部    | 残部    |
| 3.0   | 3.0   | 3.0   |
| 10    | 10    | 10    |

## バランス

100.00

任意のキサンタンガムと安息香酸塩とを水に溶解し、次に洗剤を溶解し、その後に、香料と調節剤（水酸化ナト

\*い。

【0042】ある場合には、このような操作を変更して、成分間の好ましくない反応を防止することができる。例えば、濃厚リン酸を硫酸マグネシウム又は染料に直接加えずに、このような添加を水溶液によって、好ましくは成分の希釈物によって行う。

【0043】クリーナーを通常は合成有機ポリマープラスチック材料（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリ塩化ビニル(PVC)）製であることが好ましい、手動操作によるスプレー分配容器(manually operated spray dispensing container)中に充填することが好ましい。このような容器は好ましくは、ナイロンその他の不反応性プラスチッククロージャー(closure)、スプレーノズル、浸漬管、及び付随分配部分をも含み、得られる包装済みクリーナーは“スプレーアンドワイプ(spray and wipe)”用途に理想的に適する。しかし、石灰スケールとセッケンかすの付着物が重度であるような、或る場合には、クリーナーがその付着物を溶解又は弛緩させるまでクリーナーを付着物上に残し、その後に拭きとるか若しくはすすぎ洗いすることができる、又は付着物が消失するまで、多数回塗布して、多数回除去することができる。

## 【0044】

【実施例】下記実施例は本発明を説明するものであり、限定するものではない。実施例、明細書及び特許請求の範囲中の全ての部、割合及び%は重量によるものであり、全ての温度は他に記載しないかぎり、℃によるものである。

## 【0045】実施例1

リウム溶液)を除いた、水溶性物質の残部を洗剤溶液に撹拌しながら加える。pHを3.0に調節し、香料を撹



拌しながらこの水溶液に加えると、直ちに透明青色の所望のマイクロエマルジョンが得られる。

【0046】この酸性クリーナーを、スプレー閉鎖位置と流動位置に調整可能であるポリプロピレンスプレーノズルを装備したポリエチレンスクイズボトル(squeeze bottle)中に充填する。使用時に、セッケンかすと脂肪性汚れの他に、石灰スケールをも含むバスタブ上の“バスタブ リング(bathtub)”上に、このマイクロエマルジョンをスプレーする。塗布率はリング(約3cm幅)5mにつき約5mlである。塗布後に、約2分間待つて、リングをスポンジで拭き取り、水で湿らせたスポンジで洗うと、脂肪性汚れ、セッケンかすと、石灰スケールまでもが効果的に除去されたことが認められる。石灰スケールが特に厚い又は粘着性であるような場合には、第2回の塗布が望ましいが、これは標準であると見なされる。

【0047】バスタブ(又はシャワー)をすすぎ洗うことは非常に容易であるので、タブ表面をすすぎ洗うことができるが、このようなすすぎ洗いは必ずしも必要ではない。

【0048】時には、乾式拭き取りで充分であるが、酸性残渣を除去することが望ましい場合には、表面を水で湿らせたスポンジで洗うか、又は湿った布で拭くことが\*

\*できる、しかし、このような場合に、クリーナー塗布重量の10倍以上を用いる必要はない。換言すると、表面は水で完全に濡らす又は水ですすぎ洗うする必要なしに、なおもクリーン(clean)で光沢がある(但し、最初から光沢がある場合に)。このクリーナーの他の用途では、このクリーナーをシャワータイル、浴室床タイル、キッチンタイル、シンク及びエナメル製品の浄化に一般に、これらの表面を損傷することなく、使用可能である。このような表面の多くが耐酸性であることが認められるが、商業的製品は、ジルコニウム白色粉末エナメルと呼ばれることもあるヨーロッパエナメル(しばしば铸铁又はシート鋼ベース上)のような低耐性の表面をも損傷せずに使用可能でなければならない。硬質表面を浄化するが、イオン化可能な酸を含むため、酸感受性表面には塗布すべきではないことは、上記クリーナー(及び本発明の他のクリーナー)の特徴の一つである。それにも拘わらず、この実施例では、これらのクリーナーが、本発明のクリーナーからホスホン酸又はリン酸-ホスホン酸混合物を省略した以外は本発明のクリーナーに正確に類似した製剤による浄化によつては重度に侵されるヨーロッパ白色エナメルバスタブを損傷しないことが判明した。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 1 D 3:36)

(72)発明者 クロード・ブランヴァレ

ベルギー王国バー4031 アングルール,

リュウ・ボッシ 61